



Offenlegungsschrift

26 38 236

21)

Aktenzeichen: Anmeldetag:

P 26 38 236.5 25. 8.76

2

11

Offenlegungstag:

9. 3.78

Unionspriorität: 30

@ 33 31

(54) Bezeichnung:

Verfahren zum Färben von Leder durch gleichzeitige Anwendung

saurer und basischer Farbstoffe

1 Anmelder: Hoechst AG, 6000 Frankfurt

(72) Erfinder: Rosenbusch, Kurt, Dr., 6230 Frankfurt

PATENTANSPRÜCHE:

- 1. Verfahren zum Färben von Leder durch gleichzeitige Anwendung saurer und basischer Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die Ware mit wäßrigen Flotten, welche Lösungen von Kombinationen dieser gegensätzlich geladenen Farbstoffe in Gegenwart von Alkalien enthalten, bei pH-Werten oberhalb von 7,5 behandelt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbung bei pH-Werten zwischen 8 und 10 durchgeführt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Färbeflotte zusätzlich alkalistabile Färbereihilfsmittel und/oder Fettstoffe mitverwendet werden.
- 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbung unter Einwirkung von Hitze durchgeführt wird.
- 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Chrom- und mineralgegerbte Leder verwendet werden.

2

Aktenzeichen:

HOE 76/F 203

Datum: 24. August 1976

Dr.CZ/St

Verfahren zum Färben von Leder durch gleichzeitige Anwendung saurer und bæischer Farbstoffe

Zum Färben von Leder werden vorwiegend saure oder basische Lederfarbstoffe benutzt, wobei sich deren Auswahl nach der jeweiligen Lederart, dem Typ der vorgenommenen Gerbung, dem Ladungscharakters des zu färbenden Leders und den gewünschten Anforderungen an den später konfektionierten Lederartikel richtet.

Saure Farbstoffe färben und fixieren sich besonders gut im wäßrigen Medium auf kationisch geladenen Ledern, wie sie beispielsbei
weise der gebräuchlichsten Gerbmethode mit Chrom III-Salzen vorliegen. Weniger gut wird diese Lederart durch basische Lederfarbstoffe angefärbt, da sie gleichsinnige Ladungen wie die Ware
tragen und daher aus wäßrigen Bädern nicht aufziehen.

Auf anionisch geladenen Ledern, z.B. solchen, die mit pflanzlichen oder synthetischen Gerbstoffen gegerbt oder nachgegerbt sind, färben dagegen die basischen Farbstoffe Leder sehr satt an und ziehen aus den wäßrigen Bädern gut aus, während anionische Farbstoffe das Substrat zu tief einfärben und meist keine satten Färbungen geben.

Um die Farbtiefe auf dem Gebiet der Lederfärbung generell zu erhöhen, hat man in der Praxis bisher eine Grundfärbung auf den jeweils verschiedenen Lederarten mit den hierfür als geeignet erkannten, oben beschriebenen Farbstoffklassen vorgenommen und im Anschluß daran noch eine Top-Färbung mit der entgegengesetzt geladenen anderen Farbstoffgruppe hinzugefügt. Dazu ist es aber meistens erforderlich, das Bad zu wechseln, weil sich die entgegengesetzt geladenen Farbstoffe sonst in dem verwendeten wäßrigen Milieu gegenseitig ausflocken und diese Fällung sodann die Fleischseite des Leders verschmiert. Bei besonders sorgsamer Färbeweise kann man den entgegengesetzt geladenen Farbstoff allerdings auch am Schluß des Färbeprozeßes in das Hauptfärbebad zugeben, nämlich dann, wenn der Grundfarbstoff bereits vollständig oder nahezu vollständig ausgezogen ist.

Eine Variante des oben beschriebenen Wechselfärbe-Verfahrens ist das sogenannte Sandwich-Verfahren. Bei dieser Färbemethode erfolgt die Hauptfärbung zunächst nur mit der halben Farbstoffmenge des geeigneten Typs, nun wird das Bad gewechselt und eine Zwischenfärbung mit der entgegengesetzt geladenen Farbstoffgruppe durchgeführt. Danach wird entweder im frischen Bad oder im gut ausgezogenen Zwischenbad der zweite Teil der Hauptfärbung mit dem ersten Farbstoff vorgenommen.

Alle zuvor genannten Färbemethoden aus wäßrigem Medium haben den Zweck, sattere und tiefere Färbungen zu erzielen, bzw. mehr Farbstoff am Leder zu fixieren, als die äquivalenten polaren Gruppen des Leders allein anlagern können. Es war bisher aber nicht möglich, basische und saure Farbstoffe in einem Hauptfärbegang gleichzeitig aus wäßriger Flotte auf Leder zu färben, weil sich die entgegengesetzt geladenen Farbstoffe gegenseitig ausfällen.

Erst in neuerer Zeit konnte sich ein Färbeverfahren einführen, daß die gleichzeitige Färbung basisch-sauer in einem Arbeitsgang ermöglichte. Bei diesem Verfahren, der sogenannten Kaltfärbung ohne Flotte, werden die pulverförmigen, ungelösten basischen und sauren Farbstoffe zusammen bei Zimmertemperatur im Färbefaß ohne Wasser in das Leder eingewalkt. Das im Leder von den Vorprozessen befindliche Restwasser wird hierbei durch den gegenüber den Ar-

beiten mit langen Flotten viel intensiveren Walkprozeß aus dem Lederinneren herausgedrückt, löst einen Teil des pulverförmigen Farbstoffgemisches und bildet eine kochkonzentrierte Farbstofflösung mit hohem Penetrationsdruck und gutem Egalisiervermögen. Wegen der übersättigten und nicht warmen Lösung ist gemäß dieser Methode die Dissozation der Farbstoffe stark zurückgedrängt, so daß sich die beiden Farbstoffgruppen trotz gegenteiliger Ladung nicht ausfällen. Am Ende der Färbung müssen dann aber größere Mengen heißes Wasser zugesetzt werden, damit die Farbstoffe an die Lederfaser fixiert werden.

Der wichtigste Nachteil dieser Färbeweise unter Ausnutzung des Walkeffekts liegt nun einmal darin, daß die Antriebsmotore die Färbefässer nicht durchziehen, weil die gewichtsverteilende Färbeflotte fehlt. Ein weiterer Nachteil tritt beim Färben von leichten Häuten und Fellen, aber auch bei Flanken (abgetrennte Seitenteile von Rindshäuten) auf, die sich ohne Flotte vielfach im Färbeprozeß zu stark zusammenrollen und dadurch ungleichmäßig gefärbt werden. Außerdem können neuartige Färbemaschinen mit Siebtrommeln nicht nach dem Verfahren der Kaltfärbung ohne Flotte arbeiten, weil die Siebtrommel in der Färbewanne läuft und einen gewissen Flüssigkeitspegel braucht, um einzutauchen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Färben von Leder zu entwickeln, das - im einstufig/ einbadigen Färbeprozeß mit bekannten Grundfarbstoffen angewandt - tiefe, gute egalisierende und brillante Lederfärbungen ermöglicht, ohne dabei die Echtheitswerte der Färbungen zu verschlechtern.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich Leder gleichzeitig mit basischen und sauren Farbstoffen zusammen in wäßrigen Flotten ausfärben läßt, ohne daß es zu gegenseitigen Ausfällungen der gegensätzlich geladenen Farbstoffe kommt, wenn man Lösungen von Kombinationen dieser Farbstoffe in Gegenwart von Alkalien verwendet und diese Färbungen bei pH-Werten oberhalb von 7,5, vorzugswiese bei pH-Werten zwischen 8 und 10, durchführt.

Überraschenderweise können bei diesen pH-Werten die Färbungen nach dem beanspruchten Verfahren auch unter Einwirkung von Hitze erfolgen.

Die vorliegende Erfindung löst die gestellte Aufgabe in erster Linie auf den in der Praxis am häufigsten anzutreffenden Hauptlederarten, nämlich allen Chrom- und mineral-gegerbten Ledern. Bei vegetabilisch gegerbten Ledern ist zwar die Brillanz gut, doch erreicht die Farbtiefe nicht die hohen Werte wie auf Chromledern.

Der Vorteil des neuen Verfahrens gegenüber dem Färben von Leder nit einer einzigen Farbstoffgruppe (sauer oder basisch) aus heißen wäßrigen Flotten liegt in satteren und brillanteren Farbnuancen und verbesserten Echtheiten (Licht-, Wasser-, Wasch- und Schweiß-echtheit). Selbst wasserlösliche Schwefelfarbstoffe, mit denen man bekanntlich nur sehr leere und stumpfe Lederfärbungen erzielen kann, geben nach erfindungsgemäßen Färbetechnik brillante und volle der

Im Vergleich zu der Sandwich-Färbeweise und der Überfärbe-Methode sauer-basisch bzw. basisch-sauer arbeitet das neue Verfahren nur in einem Arbeitsgang gegenüber 2-3 Arbeitsgängen bei den vorgenannten Typen von bekannten Färbeverfahren und bietet daher den Vorteil, wesentlich einfacher und zeitsparender zu sein.

Gegenüber der gleichzeitigen Anwendung von kationischen und anionischen Farbstoffen nach dem Verfahren der Kaltfärbung ohne Flotte besitzt das neue Färbeverfahren den Vorteil, daß es in allen bekannten Färbeapparaten durchgeführt werden kann, die Leder nicht verwickeln, gleichmäßiger färben und sattere und brillantere Nuancen eingestellt werden können.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch die bekannten Färberei-Hilfsmittel und Fettstoffe, soweit sie alkalistabil sind, gleichzeitig bei der Färbung mitbenutzt werden, z.B. Naphthalin-

6

sulfonsäure-Aldehyd-Kondensationsprodukte, sulfonierte Fischöle, synthetische Lederfettungsmittel.

Das bei Mitverwendung größerer Mengen basischer Farbstoffe oft zu beobachtende Bronzieren der Lederoberfläche wird durch das neue Färbeverfahren ebenfalls verhindert.

Beispiel 1

Handelsübliches, chromgegerbtes Spaltleder wird nach den bekannten Methoden mit 600 % (bezogen auf das Trockengewicht des Leders) Wasser von 60°C und 2 % Ammoniak (25 %ig) aufbroschiert und dann im frischen Bad mit 600 % einer wäßrigen Flotte nach den fünf unten genannten verschiedenen Färbemethoden gefärbt:

Methode 1a

Die Färbung des Substrats erfolgt in dieser wäßrigen Flotte bei 60°C mit einer Mischung aus

- 1 % Soda
- 5 % des Farbstoffes Acid Brown 268 und
- 3 % des Farbstoffes Basic Brown 1- C.I.-Nr. 21000.

Nach 45 Minuten Färbedauer werden dem Bad zur Fettung

3 % eines wasserlöslichen anionischen Fettstoffes auf Basis einer Mischung aus Chlorparaffinen und Sulfonsäurechlorid

zugefügt und nach einer Behandlung unter diesen Bedingungen von weiteren 15 Minuten wird die Ware mit 6 % Ameisensäure (85 %ig) abgesäuert.

Methode 1b

Die Färbung der Ware wird analog Methode 1a vorgenommen, jedoch unter alleiniger Verwendung von

8 % des Farbstoffes Acid Brown 268.

- X -

Methode 1c

Der Lederartikel wird analog Methode 1a bzw. 1b mit

5 % des Farbstoffes Acid Brown 268

anionisch vorgefärbt. Danach erfolgt eine kationische Nachfärbung des Färbeguts in einem frischen Bad mit 600 % einer wäßrigen Flotte enthaltend

3 % des Farbstoffes Basic Brown 1- C.I.-Nr. 21000,

gelöst in 3 % Ameisensäure (85 %ig). Die Dauer der Nachfärbung beträgt 20 Minuten.

Methode 1d

Im ersten Schritt wird die Färbung entsprechend Methode 1a mit

4 % des Farbstoffes Acid Brown 268

durchgeführt, wonach man im Anschluß an eine analoge Behandlung zur Fettung und nach dem normalen Absäuern die Ware mit

3 % des Farbstoffes Basic Brown 1- C.I.-Nr. 21000

20 Minuten lang kationisch zwischenfärbt. Danach wird das Bad gewechselt und das Substrat in einer frischen wäßrigen Flotte einer anionischen Nachfärbung mit

1 % des Farbstoffes Acid Brown 268

unterzogen.

Methode 1e

:

Die Färbung wird bei Raumtemperatur ohne Flotte mit einer pulverförmigen Mischung aus

9

- 5 % des Farbstoffes Acid Brown 268 und
- 3 % des Farbstoffes Basic Brown 1- C.I.-Nr. 21000

durch 45-minütiges Walken des Lederartikels vorgenommen. Anschließend werden

3 % eines wasserlöslichen, anionischen Fettstoffes auf Basis einer Mischung aus Chlorparaffinen und Sulfonsäurechlorid

(in unverdünntem Zustand) zugesetzt, die Ware wird 30 Minuten unter diesen Bedingungen weiterbehandelt und sodann im Verlauf von 15 Minuten mit 6 % Ameisensäure (85 %ig) abgesäuert.

Alle nach den Methoden 1a bis 1e gefärbten Leder wurden abschließend in üblicher Weise mit Wasser gespült und nach dem Trocknen vergleichend analysiert.

Die nachfolgenden tabellarischen Zusammenstellungen geben eine Übersicht über die Unterschiede zwischen den Arbeitsweisen nach den Methoden 1a - 1e sowie eine Bewertung der entsprechend den jeweiligen Färbetechniken erzielten Echtheitseigenschaften der so hergestellten Färbungen:

-	
g	
ı	

zu Beispiel 1 Methode	Nr. 1a beanspr. Verfahren	1b Säure- fbst.	1c sauer/ basisch	1d Sand- wich	1e Kaltfärbung o. Flotte	bung te	
Färben bei 60°C, % Flotte Färben bei 20°C, ohne Flotte Soda Acid Brown 268 (Säurefbst.) Basic Brown 1 (bas. Fbst.)	6	# 0 # 0 1 0		6001 4		45 Min. walken	
Anion. Fettstoff, wasserlöslich	€ e	en) ea	₩ #	en)	# #	30 Min. walken	10
Amejsensäure 85 %1g	8 42	MD- MAX	er).	6 6	ra Pa	20 Min. walken	
Färbeprozeß beendet	+ 1	+	E E	ı	+		
Basic Brown 1 Ameisensäure 85 %ig			1 i	ensten.}	4	1d 20 Min walken	2638
isches Bad Wasser 60		,	8 009	8 009	/	3236	3236

	•	101				
Zu Beispiel 1 Methode	Nr. 1a beanspr. Verfahren	1b Säure/ fbst.	ic sauer/ basisch	id Sandwich	ie h Kaltfärbung o. Flotte	
Basic Brown 1 Acid Brown 268 Ameisensäure 85%ig			м ж м ж	3 % 1 % / / 3 % 1 % / / / % 1 % / / / / / / / / / / /		20 Min. walken

- 11 -12

Echtheitswerte zu Beispiel 1

Leder Nr.	Methode	1a	1b	1c	1d	1e
Farbtiefe		9	9	7	9	8
Brillanz		8	5	7	8	7
Einfärbung		8	5	5	6	6
Lichtechtheit (20 h Fadeometer)		5	5	5	5	5
Schweißechtheit (JUF nach	426)					
a) auf Baumwolle		3	1	1	3	3
b) auf Wolle		2	1	1	3	2
Wasserechtheit (JUF nach	421)					
a) auf Baumwolle	-	4	4	3	3-4	4
b) auf Wolle		4	3	3	3	
Reibechtheit						
Veslic-Tester (Filan	zfärbung)					
a) Naßreibechtheit		3	4 .	2	1	3
b) Trockenreibechthe	it	3-4	4	3-4	2	3-4

Die brillantere und vollere Färbung des nach dem neuen Färbeverfahren gefärbten Leders 1a gegenüber den konzentrationsgleich gefärbten Ledern 1b (Säurefärbung), 1c (Säurefärbung + kation. Topfärbung) und 1e (Kaltfärbung ohne Flotte) ist deutlich zu erkennen. In der Brillanz übertrifft 1a auch das nach dem umständlichen und riskanten Sandwichverfahren gefärbte Leder 1d, wogegen die Farbtiefe beider Lederfärbungen hier etwa gleich großist.

Trotz dieser hohen Farbtiefe und Brillanz ist die Durchfärbung des nach der neuen Methode gefärbten Leders 1a gegenüber den bisherigen Färbemethoden 1b – 1e nicht vermindert, wie man am Schnitt einer Lederprobe erkennen kann. Erwartungsgemäß zeigen bei der Einfärbung die nach der Topfärbe- und Sandwichmethode gefärbten Leder (1c und 1d) hier die schlechteste Farbstoffpenetration. Die Lichtechtheit der 5 Färbungen ist gleich gut.

Bei der Wasserechtheits- und alkalischen Schweißechtheitsprobe zeigen die nach dem neuen Verfahren gefärbten Leder 1a die besten Echtheitswerte.

Die Reibechtheiten aller mit basischen Farbstoffen übersetzten Leder sind bekannter Weise immer niedriger als reine Säurefarbstoff-Färbungen. Trotzdem liegen die nach dem neuen Verfahren erreichbaren Reibechtheitswerte besser als die der bisherigen Methode der Kombinationsfärbungen, ohne allerdings die hohen Werte der reinen Säurefarbstoff-Färbung zu erreichen.

Beispiel 2

Spaltvelourleder wird nach dem betriebsüblichen Aufbroschüren für den Zweck einer vergleichenden Gegenüberstellung jeweils bei 60°C mit 600 % (vom Warengewicht) einer wäßrigen Flotte, welche

- a) 4 % an Säurefarbstoffen
- b) 4 % an basischen Farbstoffen 809810/0083

einer Mischung aus 3 % Säurefarbstoff und 1 % basischem Farbstoff in Gegenwart von 2 % Soda enthält, nach bekannter Arbeitsweise gefärbt.

In den nachfolgenden Tabellen sind die hierbei verwendeten Einzelfarbstoffe spezifiziert, gefolgt von einer Übersicht über die Echtheitswerte der so hergestellten Lederfärbungen:

Bewertung	zu	Beispiel	2
-----------	----	----------	---

Bewertung zu Beispier Leder Nr.	Farbliefe	Brillanz	Einfärbung	Lichtecht. heit	<u>Reibechtl</u> trocken	eit na9
la (sauer)	4	5	3	4	4	3 .
1b (bas)	1	1	8	3	5	3
lc (sauer/bas./alk.)	5	7	3	5	4	4
2a [.]	5	5	3	2	4	2-3
2b	2	1	10	1	1	2
2c	6	. 8	6	3	3-4	3-4
За	. 6	5	4	2	3	1
3b	4 .	1	8	3	2	1
3 c	8	7	5	3-4	3	1
1a	6	3	3 .	3	3	3-4
1 b	3	2	10	1	3	1
1c	8	6	5	3-4	3	2-3
ja ⊶	3	4	. 4	3	2~3	1
5b ·	9	4	7	1	3	0-1
5c	10	6	6.	3-4	3	3
6a -	4	5	6	1	3-4	3
6b	3	. 2	9	1.	3	0-1
6c	6	6	5	3	3.	3
	•					•

Die konzentrationsgleich ausgefärbten Vergleichsleder verdeutlichen gegenüber den Färbungen mit den Einzelfarbstoffen die Erhöhung der Brillanz der Leder nach der Gruppe c. Diese sind im
Gegensatz zu der Färbung mit den Einzelkomponenten Säurefarbstoff
(Gruppe a) bzw. basischer Farbstoff (Gruppe b) mit Mischungen
dieser beiden entgegengesetzt geladenen Farbstoffgruppen im gleichen
Bad in Gegenwart von Alkali gemäß dem beanspruchten Verfahren hergestellt worden. Selbst Kombinations-Grün-Färbungen durch Mischung
aus sauren und basischen Blau- und Gelb-Marken, d.h. 4er Kombinationen, lassen sich ohne Schwierigkeiten nach diesem neuen Färbeverfahren herstellen (Nr. 6c).

Ebenso wie in Beispiel 1 zeigt sich auch hier eine Verbesserung der Lichtechtheit gegenüber den Färbungen mit den Grundfarben. Die Naß- und Trockenreibechtheiten der neuen Kombinationsmethode übertreffen die der reinen Basischfärbung und erreichen fast die Werte der reinen Säurefärbung.

Beispiel 3

Chrom-Spaltvelourleder wird im Färbefaß wie üblich aufbroschiert und dann in 600 % (bezogen auf das Ledertrockengewicht) einer wäßrigen Flotte 1 Stunde bei 60°C mit

Färbung 3a

einer Mischung aus

- 5 % des wasserlöslichen sauren Schwefelschwarzfarbstoffes Solubilised Sulphur Black 1- C.I.-Nr. 53186,
- 3 % des Farbstoffes Basic Brown 1- C.I.-Nr. 21000 und
- 2 % Soda

gefärbt.

Als Vergleich werden zwei in Lederfabriken häufig anzutreffende Säuredunkelbraun-Marken mitgefärbt, wobei man die Farbstoffmenge dieser Säurefarbstoffe sogar um 2 % erhöht:

Färbung 3b

10 % des einheitlichen Dunkelbraunfarbstoffes Acid Brown 268,

Färbung 3c

10 % einer aus 4 Komponenten (braun, blau, gelb, orange) bestehenden Mischung von Säurefarbstoffen.

Nach 1 Stunde Färbedauer wird die Ware wie üblich mit 5 % Ameisensäure (85 %ig) abgesäuert und sodann 15 Minuten zur Fixierung weitergewalkt. Nach dem Trocknen erhält man bei der Färbung 3a ein volles und brillantes Dunkelbraun, das die Färbungen 3b und 3c mit den beiden Säurebraunmarken deutlich übertrifft.

Die nachfolgende Tabelle gibt Auskunft über die zahlenmäßigen Echtheitswerte:

	I			
)	())
	,			•
į	l			

Bewertung zu Beispiel 3

Lader Nr.	. Farbtiefe Brillanz Einfärbung				20h 40h	Ви		BH HB	>=	Anfarburg von Perchlorathylen nach
3a (sauer/bas_/alk.)	10	6	8 ,	. 5 .	5.	~	4	~	~	Jodniykala 5
O G 3b (einhsitl. Säure-Dunkolbra/un) O	&	10	. 6	5	4	72	3 1	r	2	2
3c (Dunkelbrauner Mischfarbstoff)	2	3	6	5	-4	4	7	4 0-1 0-1	-	140

Dunkelbraune Säurefarbstoffe mit hoher Brillanz auf Leder sind auf dem Markt nicht anzutreffen. Daher wird besonders für Velourleder im Anschluß an die Färbung mit Säurefarbstoffen eine basische Top-Färbung im frischen Bad nachgesetzt.

Nach dem neuen Verfahren läßt sich die Brillanz des Leders auf sehr viel einfachere Weise erhöhen.

Durch Zumischung des basischen Mittelbrauns Basic Brown 1 und Soda läßt sich selbst der extrem stumpffärbende wasserlösliche Schwefelschwarzfarbstoff Solubilised Sulphur Black 1 in einen brillanten Dunkelbraunfarbstoff umwandeln, der die im Parallelversuch mitgefärbten dunkelbraunen Uni- und Mischfarbstoffe an Brillanz und Farbtiefe übertrifft, obgleich dieser mit 20 % Reinfarbstoff weniger als die Säurefarbstoffe ausgefärbt wurde.

Trotz der Mitverwendung des relativ schlecht lichtechten Farbstoffes Basic Brown 1 (Lichtechtheit 2) ist die Lichtechtheit der Färbung 3a selbst im 40 Stunden Fadeometertest mit Stufe 5 höher als die der beiden Säurefarbstoff-Nuancen 3b und 3c.

Auch die Schweißbeständigkeit ist bei der beanspruchten Mischung nach 3a deutlich besser und in der Chemischreinigungsbeständigkeit erreicht die Färbung 3a fast die bekannten hohen Echtheitswerte einheitlicher Säurefarbstoffe.